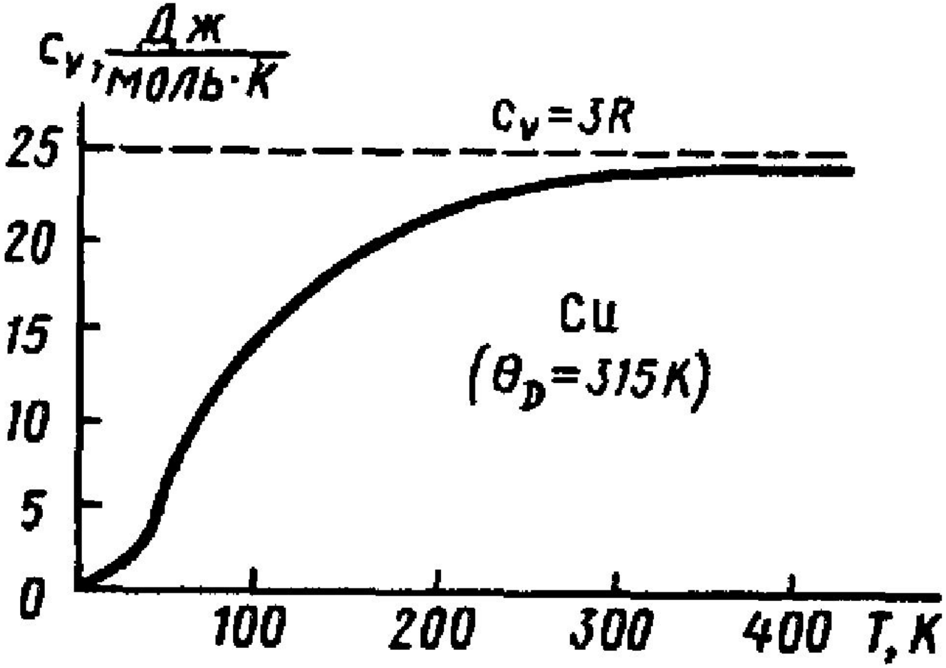
Тема 3

Теплоемкость. Модель Дебая. Закон Дебая. Экспериментальные методы исследований фононного спектра.



Зависимость теплоемкости от температуры

$$(n + {}^1/_2)\, h\nu, \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

$$E = \sum_{\mathbf{k}s} \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s (\mathbf{k})$$

$$<E> = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n\hbar\omega/(\varkappa_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/(\varkappa_B T)}} =$$

$$x = -\hbar\omega/(\kappa_B T)$$

$$= \frac{\hbar\omega\left(e^{-\hbar\omega/(\kappa_B T)} + 2e^{-2\hbar\omega/(\kappa_B T)} + \cdots\right)}{1 + e^{-\hbar\omega/(\kappa_B T)} + e^{-2\hbar\omega/(\kappa_B T)} + \cdots}$$

$$<E> = \hbar\omega \frac{d}{dx} \ln(1 + e^{x} + e^{2x} + \cdots) =$$

При фиксированном *m* производящей функцией последовательности $B_m^0, B_m^1, \ldots$

является

$$\sum_{n=0}^{\infty} B_m^n x^n = (1 + x + x^2 + \cdots)^m = (1 - x)^{-m}.$$

$$=\hbar\omega\frac{d}{dx}\ln\frac{1}{1-e^{x}}=\frac{\hbar\omega}{e^{x}-1}$$

$$\langle E\rangle=\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)}-1}$$

$$E=3N_A\langle E\rangle=3N_A\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)}-1}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3N_A\kappa_B\left(\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}\right)^2}{\left(e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)}-1\right)^2}\, e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)}$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$$\left(e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)}-1\right)^2 = \left(1+\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}+\cdots-1\right)^2 \approx \left(\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}\right)^2$$

$$C_V \approx 3N_A\kappa_B = 3R \approx 25\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

$$\kappa_B T \ll \hbar \omega$$

$$E = 3N_A \langle E \rangle = 3N_A \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)} - 1}$$

$$C_V = 3N_A \kappa_B \left(\frac{\hbar \omega}{\kappa_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/(\kappa_B T)}$$

Θ- характеристическая температура Эйнштейна

$$C_V = 3 N_A \kappa_B \left(\frac{\hbar \omega}{\kappa_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/(\kappa_B T)}$$

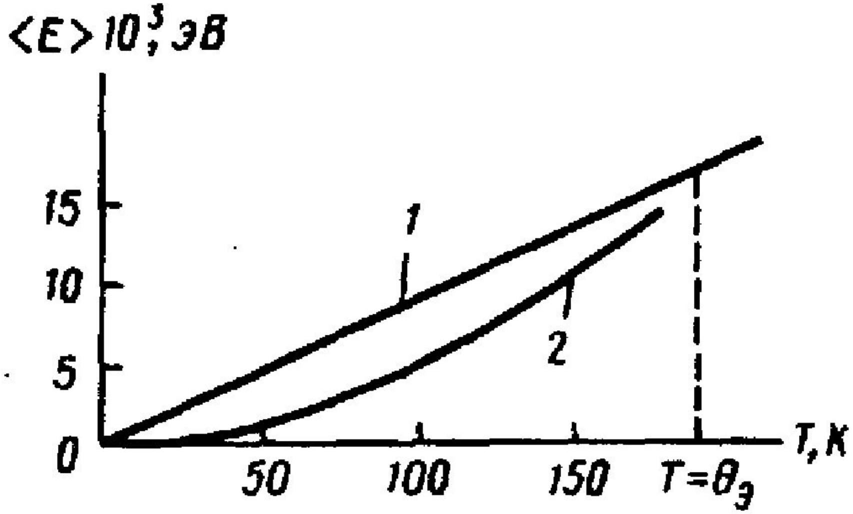


Рис. 6.2. Зависимость средней энергии осциллятора от температуры при $T < \theta_э$: 1 — классический, 2 — квантовый осциллятор (без учета нулевой энергии)

$$\hbar \omega_э = \kappa_B \theta_э.$$

$$\omega_э = 2 \cdot 10^{13} \ с^{-1}$$

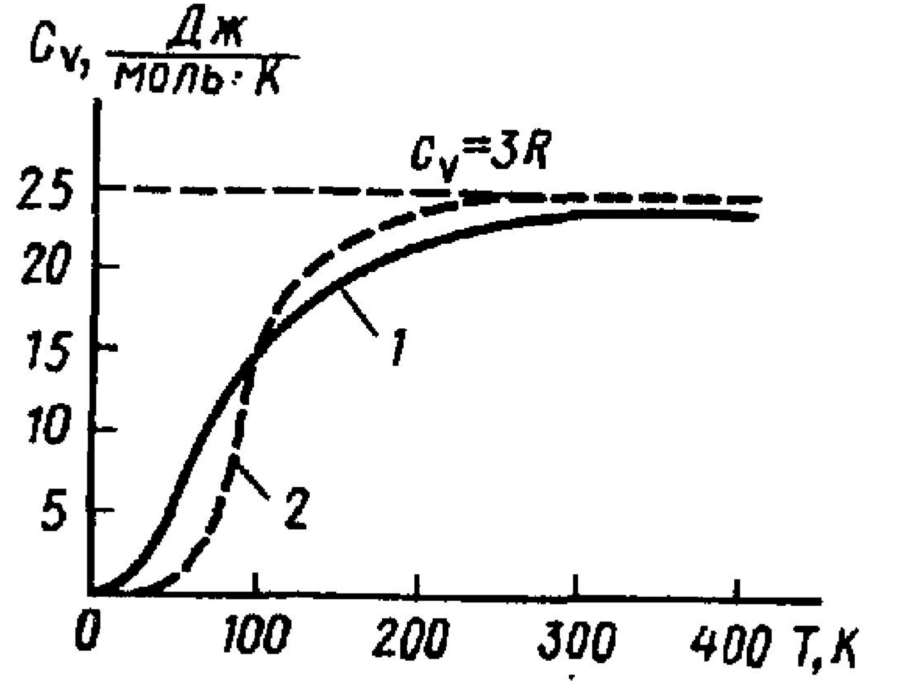
$$\theta_э = 150 \ К.$$

$$\omega = \omega_{max} = (4 \beta / M)^{1/2},$$

МОДЕЛЬ ДЕБАЯ

ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ СХЕМА ДЕБАЯ

В модели Дебая все ветви колебательного спектра заменяются тремя ветвями с одним и тем же линейным законом дисперсии



$$\omega = ck.$$

$$\langle E_{\vec{\kappa},s} \rangle = \hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)\,[n(\vec{\kappa}, s) + 1/2]$$

$$E = \sum_{s=1}^{3r} \sum_{\vec{\kappa}} \langle E_{\vec{\kappa}} \rangle$$

3

3rN-3

$$\langle E_{a} \rangle + \langle E_{o} \rangle$$

$$\langle E_a \rangle = \sum_{s=1}^{3} \sum_{\vec{\kappa}} \frac{\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)}{e^{\hbar\omega(\vec{\kappa}, s)/(\kappa_B T)} - 1}$$

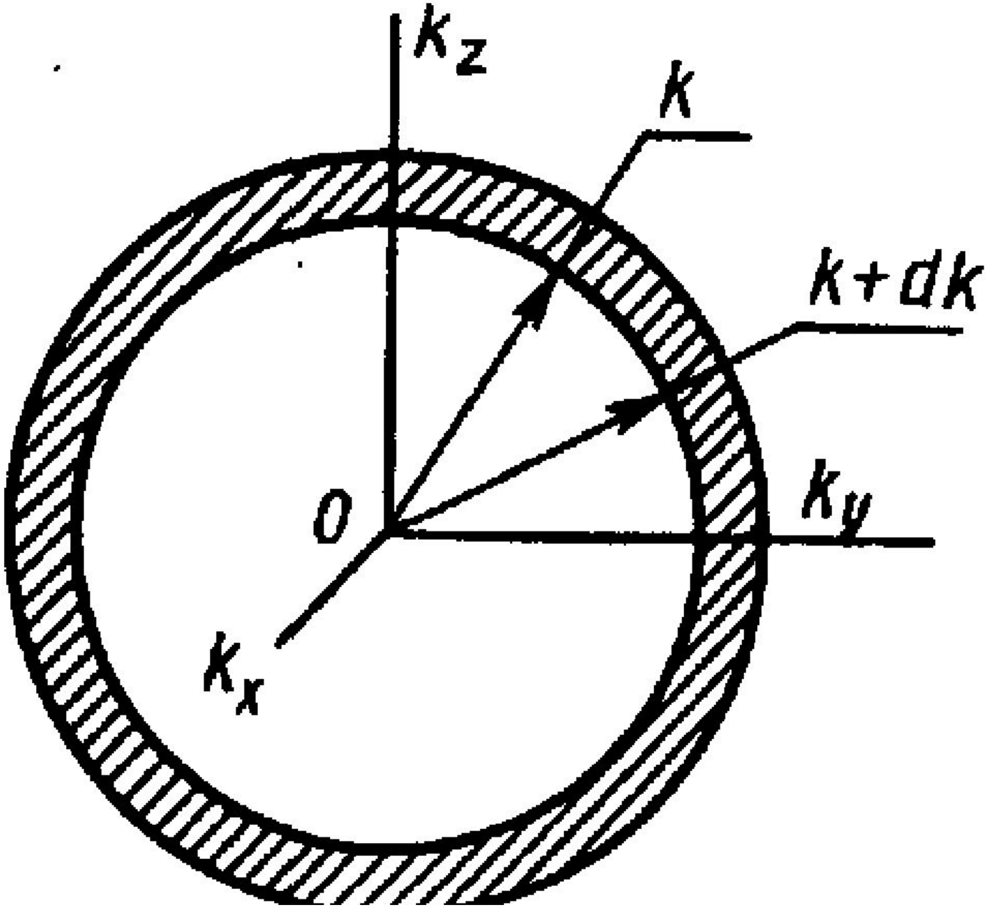
$$\langle E_o \rangle = \sum_{s=4}^{3r} \sum_{\vec{\kappa}} \frac{\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)}{e^{\hbar\omega(\vec{\kappa}, s)/(\kappa_B T)} - 1}$$

$$E_a = \int \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)} - 1} \, dN$$

dN –число нормальных колебаний в интервале от k до $k+dk$
Интегрирование производится по зоне Бриллюэна

$$V = N_1 \vec{a} \cdot N_2 \vec{b} \cdot N_3 \vec{c}$$ — объем кристалла

$$dV = d\kappa_x \cdot d\kappa_y \cdot d\kappa_z = \frac{2\pi}{N_1 a} \cdot \frac{2\pi}{N_2 b} \cdot \frac{2\pi}{N_3 c} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$



$$dV_{сл} = \frac{4\pi}{3}(\kappa + d\kappa)^3 - \frac{4\pi}{3}\kappa^3 \approx 4\pi\kappa^2 d\kappa.$$

$$dN = \frac{dV_{\text{сл}}}{dV} = \frac{4\pi V \kappa^2 d\kappa}{8(\pi)^3} = \frac{V\kappa^2 \cdot d\kappa}{2\pi^2}$$

$$\omega(\vec{\text{к}}, s) = v_s^{\text{зв}}\kappa \qquad (s = 1, 2, 3);$$

$$\kappa^2 d\kappa = \frac{1}{(v_s^{\text{зв}})^3}\omega^2 d\omega$$

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(v_s^{зв})^3} \omega^2 d\omega.$$

Число нормальных колебаний в интервале ω − ω+dω

$$\frac{dN}{V d\omega} = \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 (v_s^{зв})^3}$$

<u>Спектральная функция распределения частот</u>

$$G(\omega)=\frac{\omega^2}{2\pi^2 v_l^3}+\frac{2\omega^2}{2\pi^2 v_t^3}=\frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}$$

$$\frac{1}{v_s^3}=\frac{1}{3}\left[\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right]$$

Усреднение по всем направлениям и типам колебаний

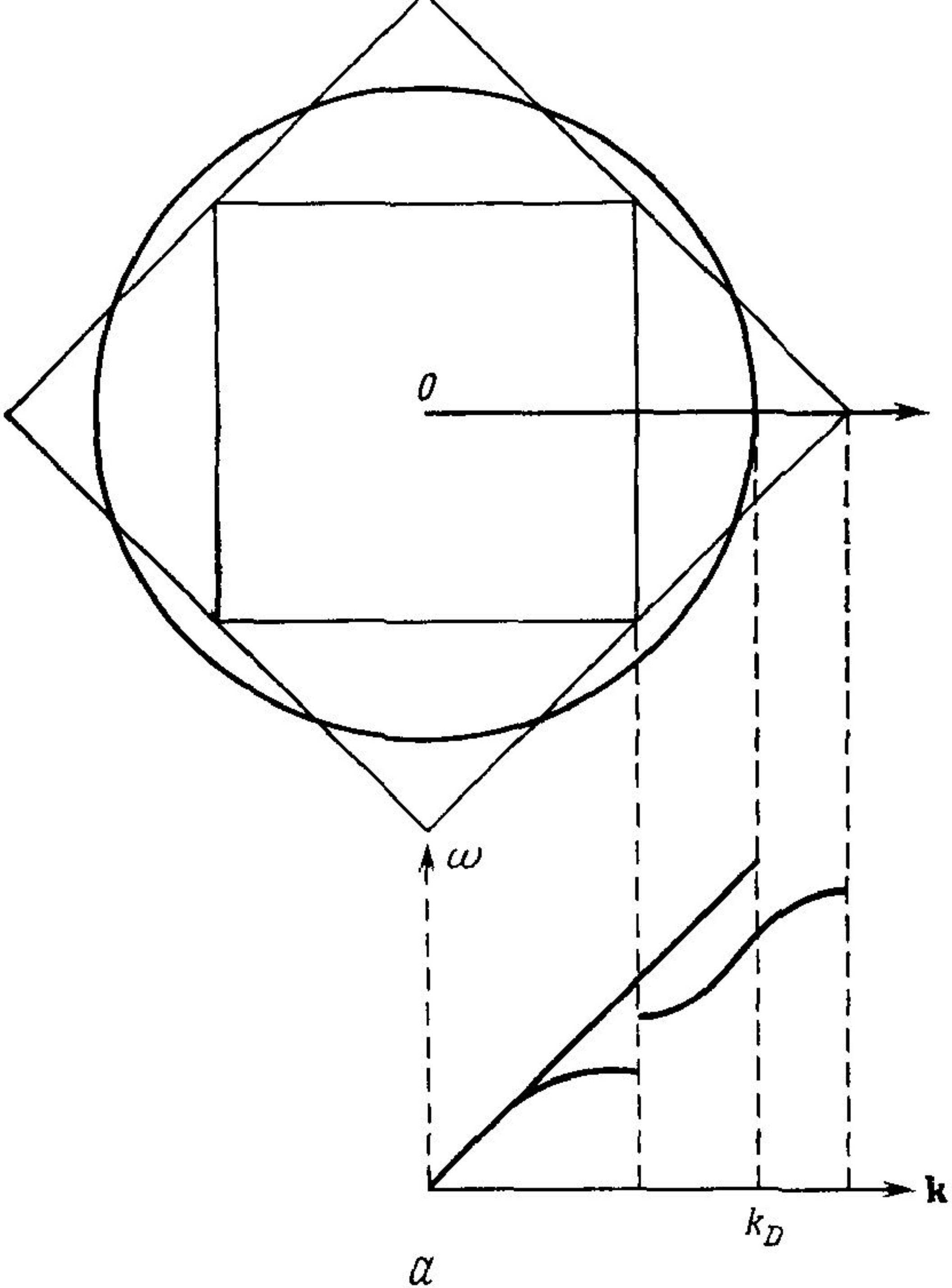
$$\int_0^{\omega_D=v_s\varkappa_D} V\,G(\omega)\,\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}-1}\,d\omega.$$

$$\frac{4\pi}{3}\kappa_D{}^3 = N\frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$\kappa_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$$

$N/V = 10^{23}$ см$^{-3}$ $\kappa_D = 2\cdot 10^8$ см$^{-1}$ $\lambda_D = 2\pi/\kappa_D = 3\cdot 10^{-8}$ см

$$\boxed{\omega_D = v_s \cdot \kappa_D \approx 7\cdot 10^{13}\ \text{с}^{-1}}$$



аппроксимация Дебая. Первые две зоны Бриллюэна квадратной решетки заменяются окружностью
с той же полной площадью, а весь спектр аппроксимируется линейным законом дисперсии внутри этой окружности.

$$G(\omega)=\begin{cases}\dfrac{3}{2\pi^2 v_s^{\,3}}\,\omega^2=A\,\omega^2 & (\text{при } \omega\leqslant\omega_D),\\[2ex] 0 & (\text{при } \omega>\omega_D),\end{cases}$$

$$\int\limits_0^{\omega_{\max}} G(\omega)\,d\omega=3N.$$

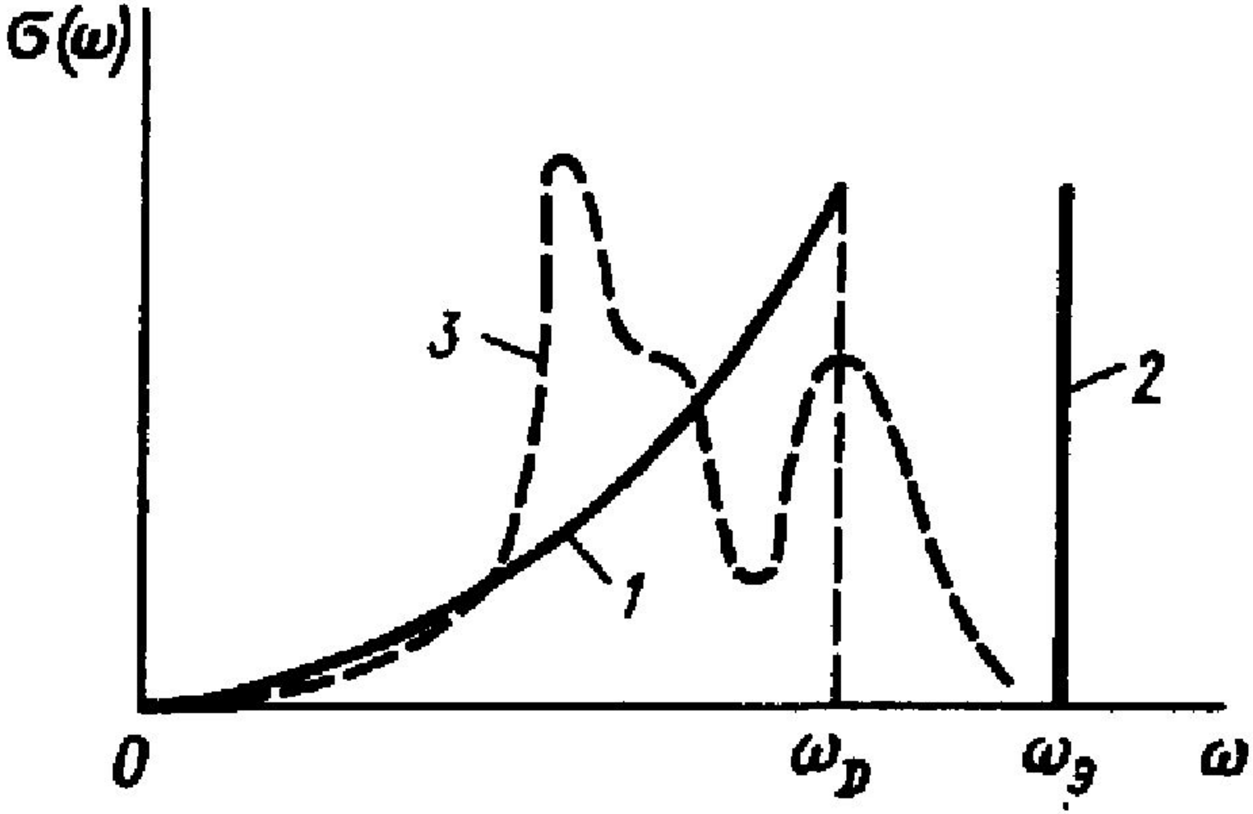


Рис. 6.5. Зависимость $G(\omega) = f(\omega)$: 1 — приближение Дебая, 2 — приближение Эйнштейна, 3 — истинный спектр колебаний решетки (качественно)

$$E_{a}=\frac{3V\hbar}{2\pi^{2}v_{s}^{3}}\int_{0}^{\omega_{D}}\frac{\omega^{3}d\omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_{B}T)}-1}$$

$$x=\hbar\omega/(\kappa_{B}T);\quad \Theta_{D}=\hbar\omega_{D}/\kappa_{B}.$$

$$\kappa_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad \omega_D = v_s \cdot \kappa_D \quad \Theta_D = \hbar\,\omega_D/\kappa_B.$$

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^{\,3}} \left(\frac{\kappa_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$$

$$= \frac{9N\kappa_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int^{\Theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$$

$$= 3N\kappa_B T\, D\left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$$

Интерполяционная формула Дебая

Функция Дебая

$$D(\Theta_D/T) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}$$

максимальный квант энергии , способный возбудить колебания решетки

выражает энергию = удельную теплоемкость при всех температурах через один эмпирический параметр

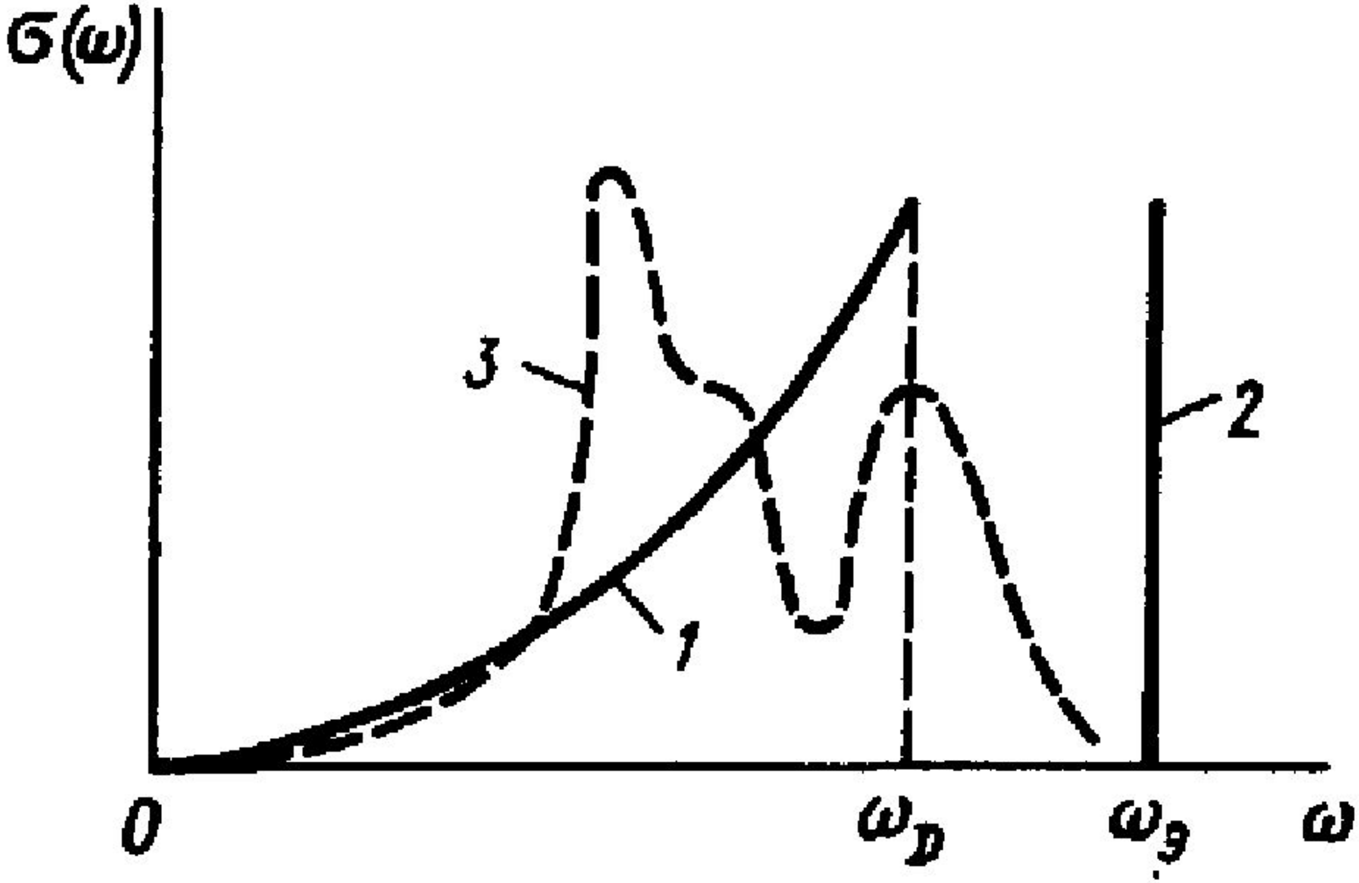


Рис. 6.5. Зависимость $G\ \omega = f(\ \omega\ )$: *1* — приближение Дебая, *2* — приближение Эйнштейна, *3* — истиный спектр колебаний решетки (качественно)

Дебаевские температуры некоторых элементов [a)]

Элемент	Θ_D, K	Элемент	Θ_D, K
Li	400	Ar	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
C (алмаз)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (серое)	260	Ni	375
Sn (белое)	170	Pd	275
Pb	88	Pt	230
As	285	La	132
Sb	200	Gd	152
Bi	120	Pr	74

[a)] Температуры Дебая определялись путем подгонки наблюдаемых удельных теплоемкостей c_v к формуле Дебая (23.26) в точке, где $c_v = 3nk_B/2$.

Данные взяты из статьи де Лоне [3].

Высокие температуры $\hbar\omega \ll \kappa_B T$ или $x \ll 1$

$$E = \langle E_a \rangle = 9N\kappa_B\Theta_D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} x^2\,dx = 3N\kappa_B T = 3RT.$$

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R,}$$

Низкие температуры: $\hbar\omega \gg \kappa_B T$, или $x \gg 1$.

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9N\kappa_B\Theta_D\pi^4}{15}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 = \frac{3\pi^4 N\kappa_B\Theta_D}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4 N\kappa_B}{5\Theta_D^3}T^3 = \gamma_D T^3.$$

МОДЕЛЬ ЭЙНШТЕЙНА (еще раз)

$$E_i = \frac{(N/r)\hbar\omega_э}{e^{\hbar\omega_э/(\kappa_B T)} - 1}$$

$$C_V^{опт} = (3r-3)\frac{N}{r}\kappa_B \frac{[\hbar\omega_э/(\kappa_B T)]^2 e^{\hbar\omega_э/(\kappa_B T)}}{(e^{\hbar\omega_э/(\kappa_B T)} - 1)^2}$$

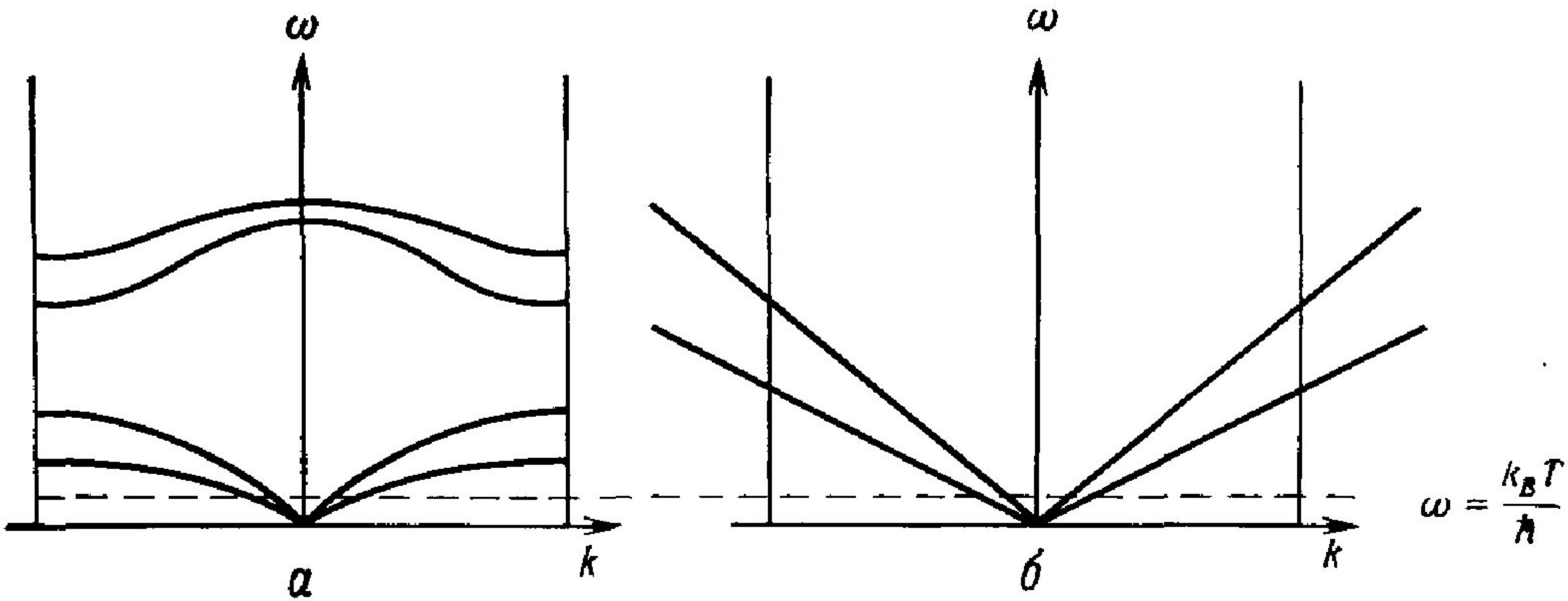
При очень низких температурах моды с частотами $h\omega_s(k) >> k_в T$ дают пренебрежимо малый вклад

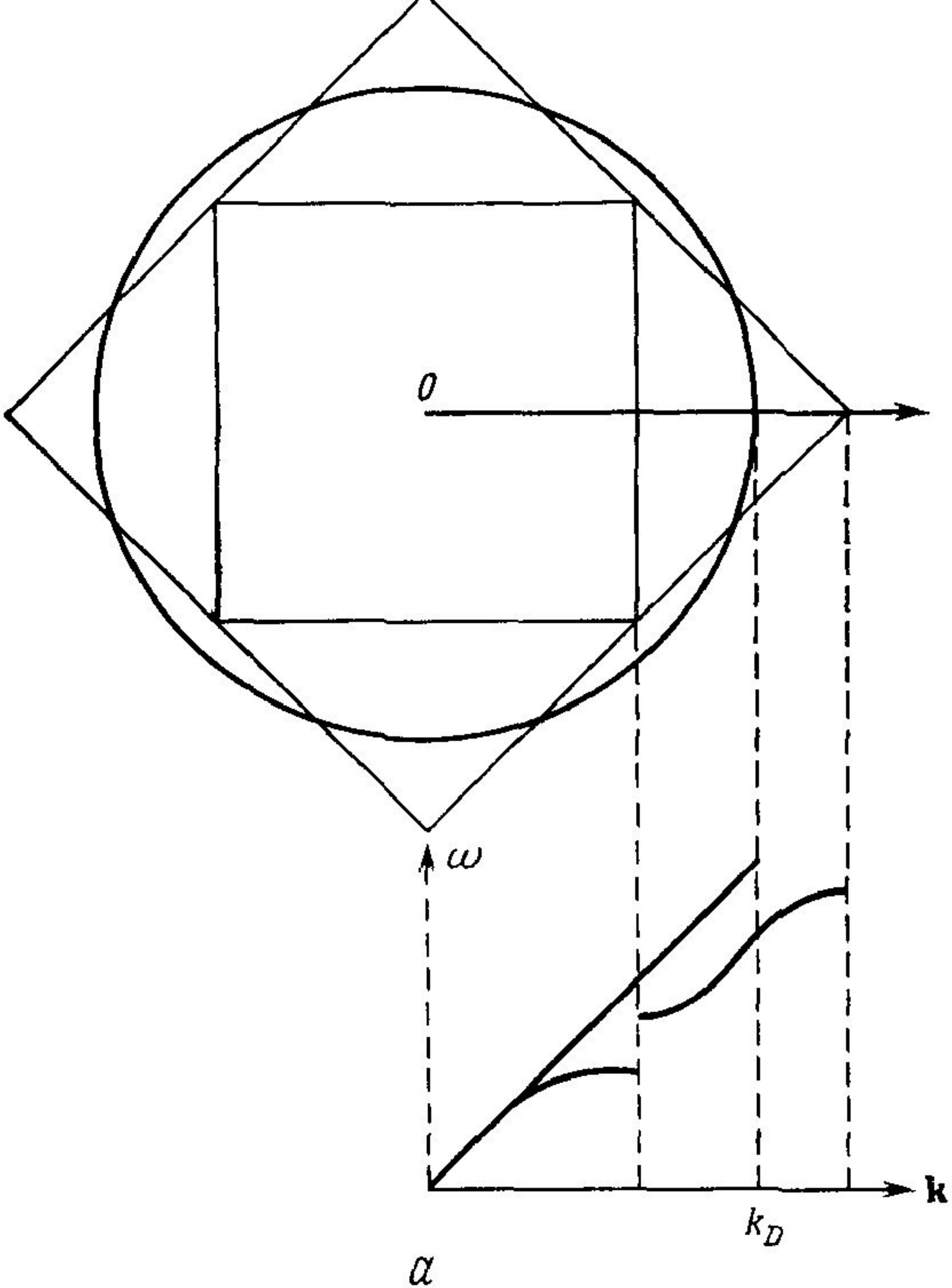
1. Даже для кристалла с полиатомным базисом в сумме по s можно не учитывать оптические моды, поскольку их частоты ограничены снизу

2. Закон дисперсии трех акустических ветвей $\omega = \omega_s(k)$ -☐ предельной формой для больших длин волн $\omega = c_s(\boldsymbol{k})\, k$.

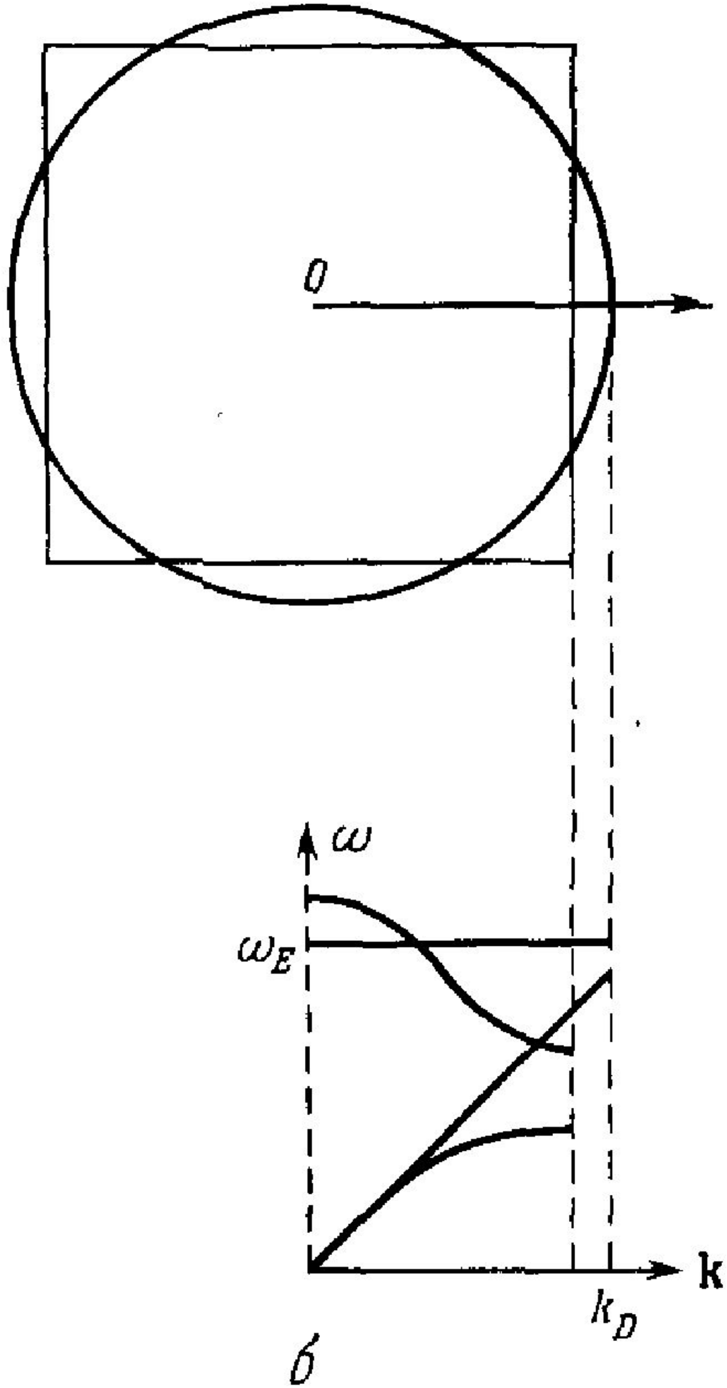
3. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна в k-пространстве можно заменить интегрированием по всему k-пространству

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})\, k}{e^{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k/k_B T} - 1}$$





аппроксимация Дебая. Первые две зоны Бриллюэна квадратной решетки заменяются окружностью с той же полной площадью, а весь спектр аппроксимируется линейным законом дисперсии внутри этой окружности.



аппроксимация Дебая для акустической ветви и аппроксимация Эйнштейна для оптической ветви.

Первая зона Бриллюэна заменяется окружностью с той же площадью, акустическая ветвь аппрокси-
руется линейной ветвью внутри круга, а оптическая — ветвью с постоянной частотой

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Вывод формулы для теплоемкости, основанный на представлении о фононах

$$E_{\vec{\kappa},s} = \hbar\omega(\vec{\kappa}, s)\,[n(\vec{\kappa}, s) + 1/2]$$

$$(n(\vec{\kappa}, s) = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\quad s = 1,\ 2,\ 3,\ \dots r)$$

$$E = \sum_{\vec{\kappa}} \sum_{s} E_{\vec{\kappa},s} = \sum_{\vec{\kappa}} \sum_{s} [n(\vec{\kappa}, s) + 1/2]\,\hbar\omega(\vec{\kappa}, s) + U_0$$

$$<n(\vec{\kappa}, s)> \qquad \hbar\omega(\vec{\kappa}, s)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)}{\exp[\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)/(\kappa_B T) - 1]} + \frac{\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)}{2}$$

$$\langle n(\vec{\kappa}, s) \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\hbar\,\omega(\kappa, s)} = \frac{1}{\exp[\hbar\,\omega(\kappa, s)/(\kappa_B T) - 1]}$$

для плотности энергии гармонического кристалла

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)}{\exp[\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)/(\kappa_B T) - 1]} + \frac{\hbar\,\omega(\vec{\kappa}, s)}{2}$$

$$E = p\,v_s,$$

$$d\,V_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3}(p + d\,p)^3 - \frac{4\pi}{3}p^3 \approx 4\pi\,p^2\,d\,p.$$

$$(2\pi\hbar)^3/V$$

$$\frac{1}{v_s{}^3} = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{v_l{}^3} + \frac{2}{v_t{}^3}\right]$$

$$dz = G(E)\,dE = \frac{3\cdot 4\pi p^2 V\,dp}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$G(E) = \frac{12\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\cdot\frac{1}{(v_s)^3}E^2$$

$$\int_0^{\kappa_D\Theta_D} G(E)\,dE = 3N.$$

$\Theta_D = \hbar\,\omega_D/\kappa_B.$ $\kappa_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$

$$G(E)=\frac{9NE^2}{(\kappa_B\Theta_D)^3}$$

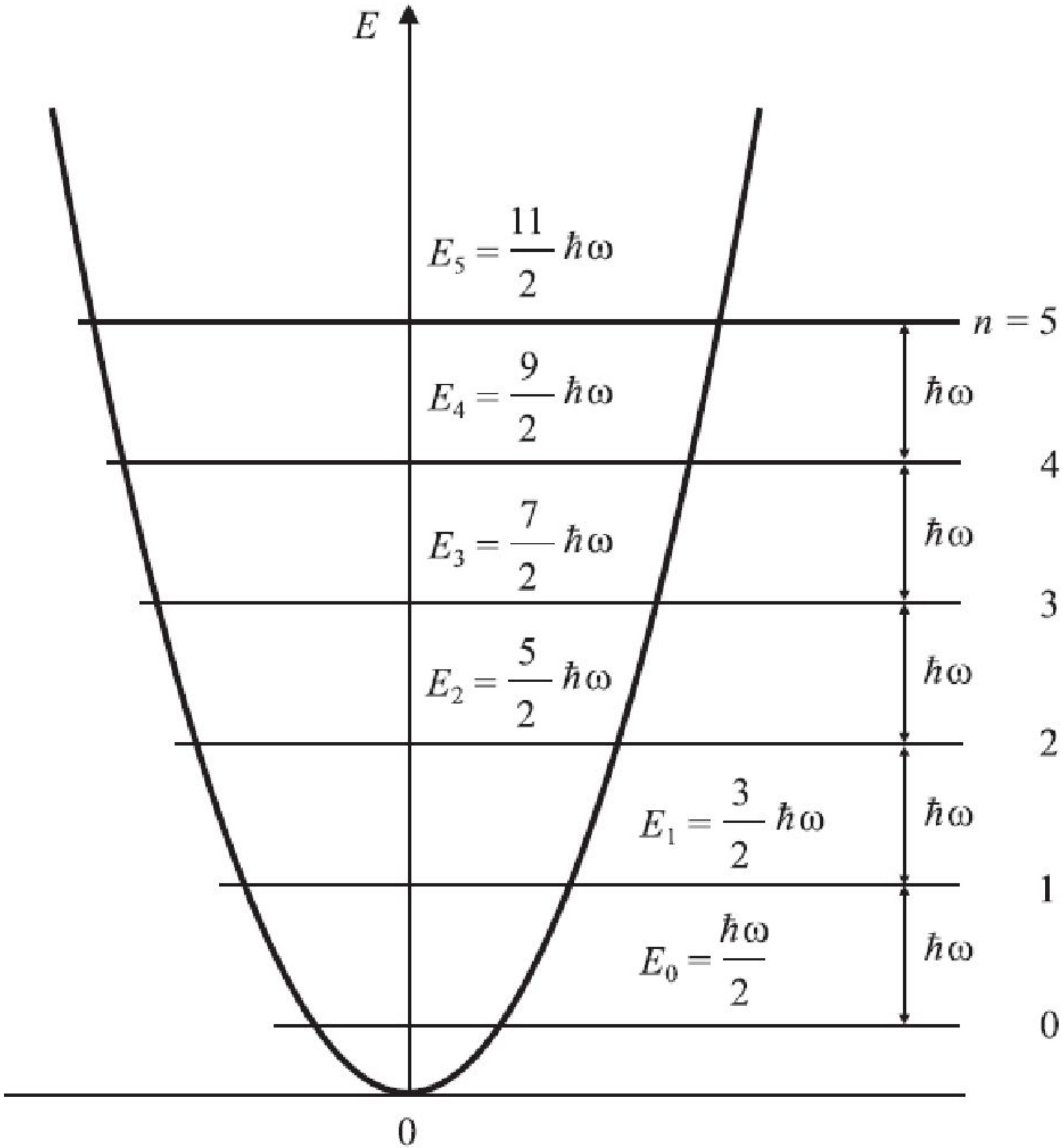
$$<E>=\int_0^{\kappa_D\Theta_D} E\,G(E)<n(\kappa,s)>dE=\frac{9N\kappa_B T}{(\Theta_D/T)^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1},$$

$$x=E/(\kappa_B T)=\hbar\omega(\kappa_B T);\quad \Theta_D=\hbar\omega_D/\kappa_B.$$

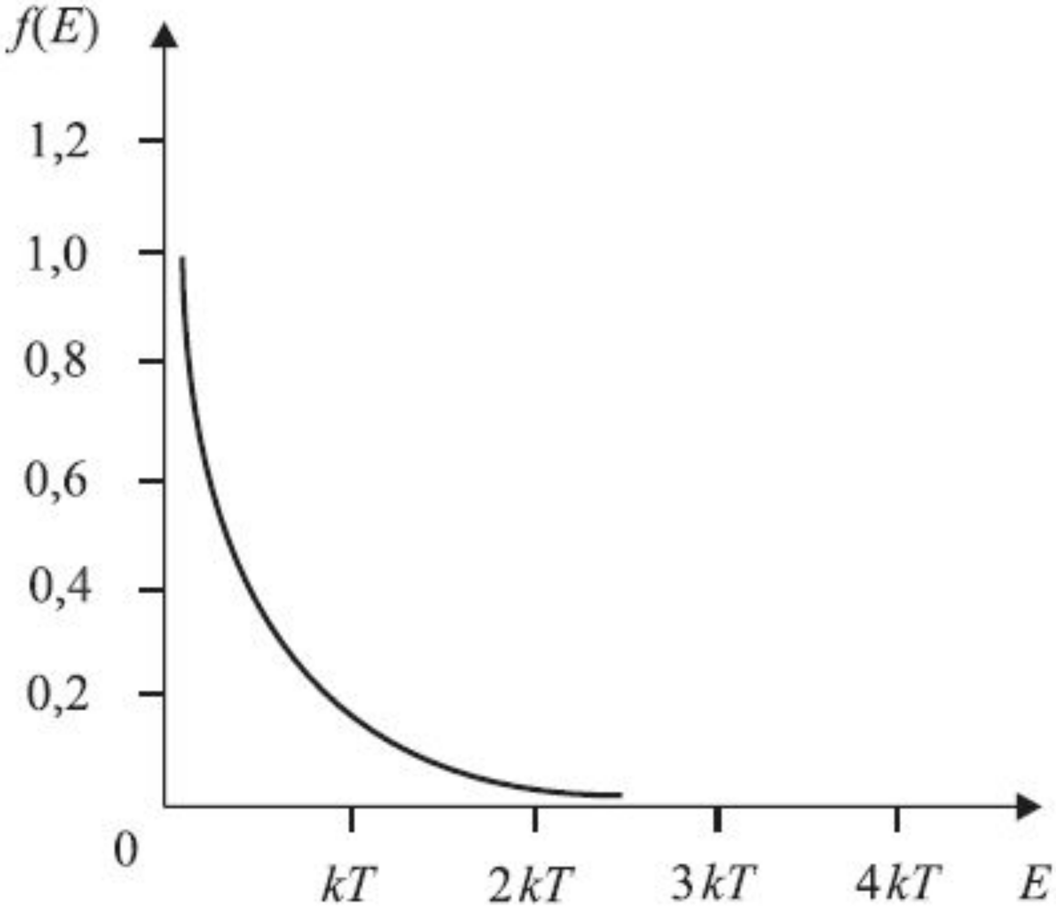
$$<n(\vec{\kappa},s)>=\frac{<E>}{\hbar\omega(\kappa,s)}=\frac{1}{\exp[\hbar\omega(\kappa,s)/(\kappa_B T)-1]}$$

Сравнение фононов с фотонами

	Фононы	Фотоны
Число нормальных мод	$3p$ мод для каждого **k**, $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$	Две моды для каждого **k**, $\omega = ck$ ($c \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с)
Ограничения на волновой вектор	Значения **k** ограничены первой зоной Бриллюэна	**k** — любое
Плотность тепловой энергии	$\sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}$ (интеграл по первой зоне Бриллюэна)	$2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1}$ (интеграл по всем **k**)



E
$E_5 = \frac{11}{2}\hbar\omega$
$E_4 = \frac{9}{2}\hbar\omega$
$E_3 = \frac{7}{2}\hbar\omega$
$E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$
$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$
$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$
$\hbar\omega$
$n = 5$
4
3
2
1
0
0



Распределение фононов $f(E)$ по энергиям (функция Бозе–Эйнштейна)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОНОННОГО СПЕКТРА

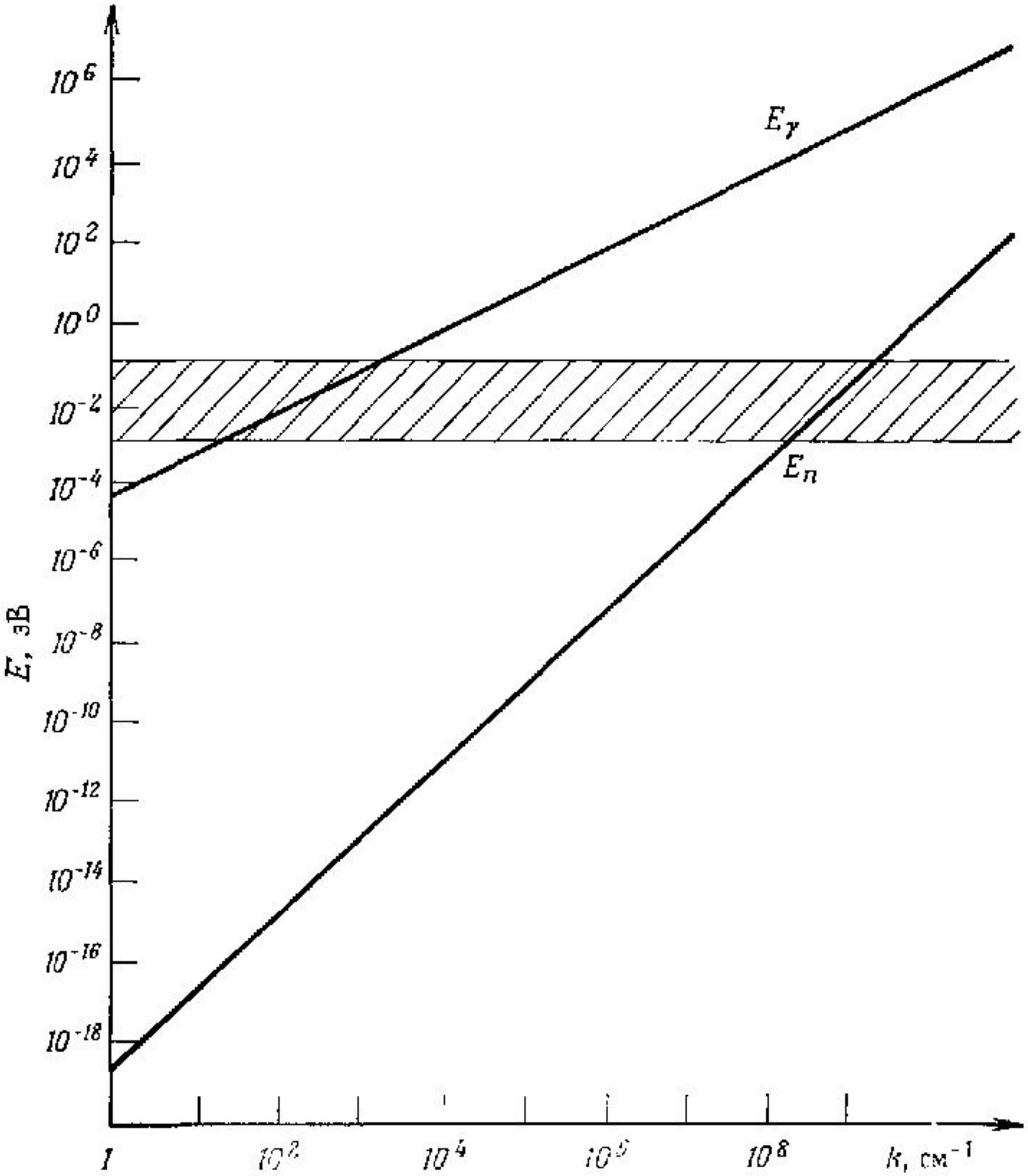
Исследования рассеяния нейтронов и фотонов представляют собой различные способы анализа фононного спектра - они характеризуются совершенно разными соотношениями между энергией и импульсом

Нейтроны: $$E_n = \frac{p^2}{2M_n},$$

$$M_n = 1838{,}65 m_e = 1{,}67 \cdot 10^{-24} \text{ г},$$

Фотоны: $$E_\gamma = pc,$$

$$c = 2{,}99792 \cdot 10^{10} \text{ см/с}.$$



Фиг. 24.1. Соотношения между энергией и импульсом для нейтрона (n) и фотона (γ). При $k = 10^n$ см$^{-1}$ эти энергии составляют $E_n = 2{,}07 \cdot 10^{2n-19}$ эВ и $E_\gamma = 1{,}97 \cdot 10^{n-5}$ эВ. Типичные тепловые энергии лежат в заштрихованной полосе или вблизи нее.

Рассмотрим падающий на кристалл нейтрон с импульсом **p** и энергией $E = p^2/2M_n$. Поскольку нейтрон в кристалле сильно взаимодействует лишь с атомными ядрами [1], он без труда входит в кристалл [2], а затем выходит из него с новым импульсом $\mathbf{p}'$ и энергией $E' = p'^2/2M_n$.

БЕСФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}, \qquad \mathbf{p}' = \hbar\mathbf{q}',$$

$$q' = q, \qquad \mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{K}$$

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = -\sum \hbar\mathbf{k}\Delta n_{\mathbf{k}s} + (\text{вектор обратной решетки} \times \hbar)$$

ОДНОФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K},$$

$$E' = E - \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \quad \mathbf{p}' = \mathbf{p} - \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K};$$

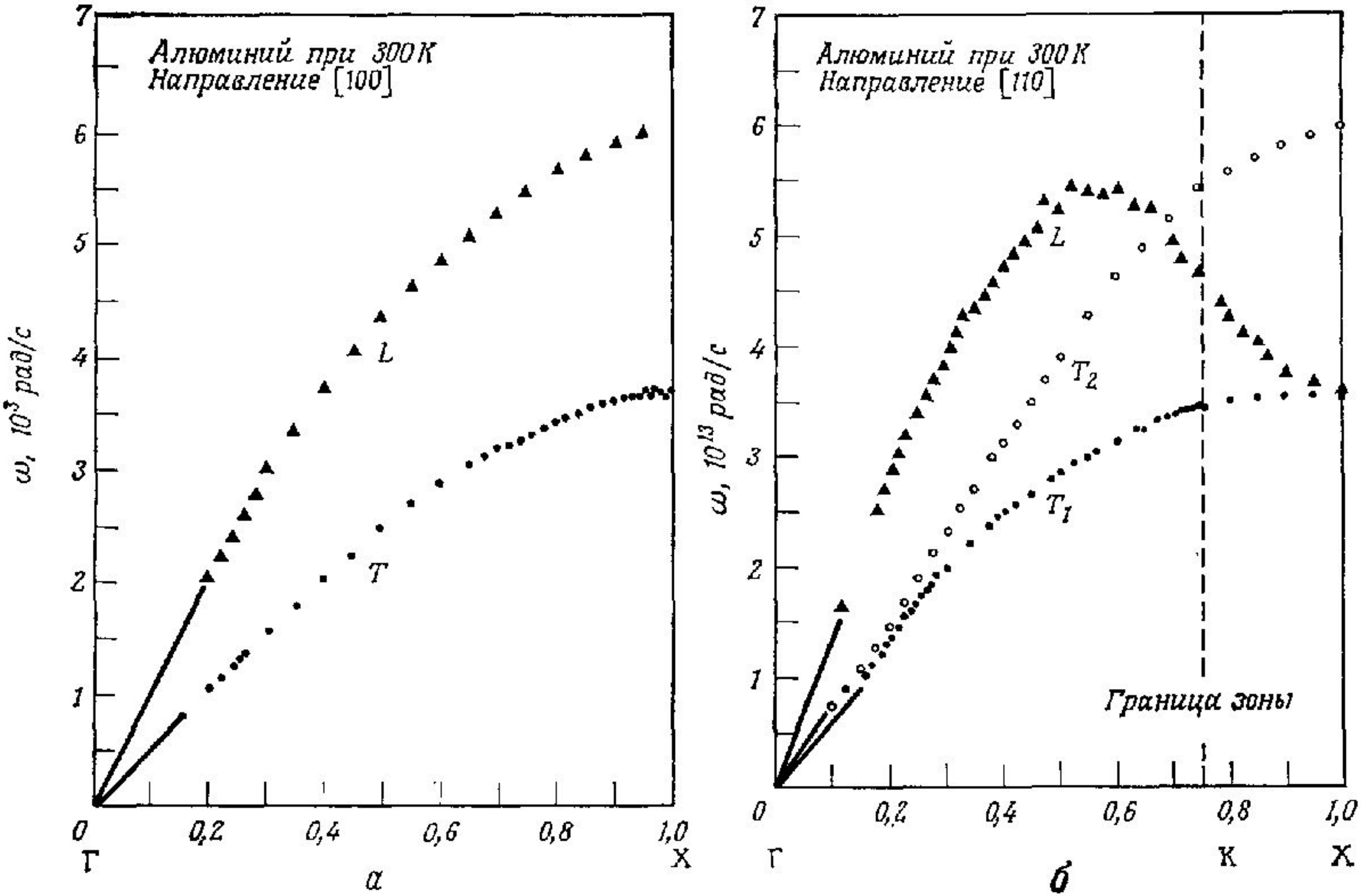
$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar}\right) \text{ — поглощение фонона,}$$

или

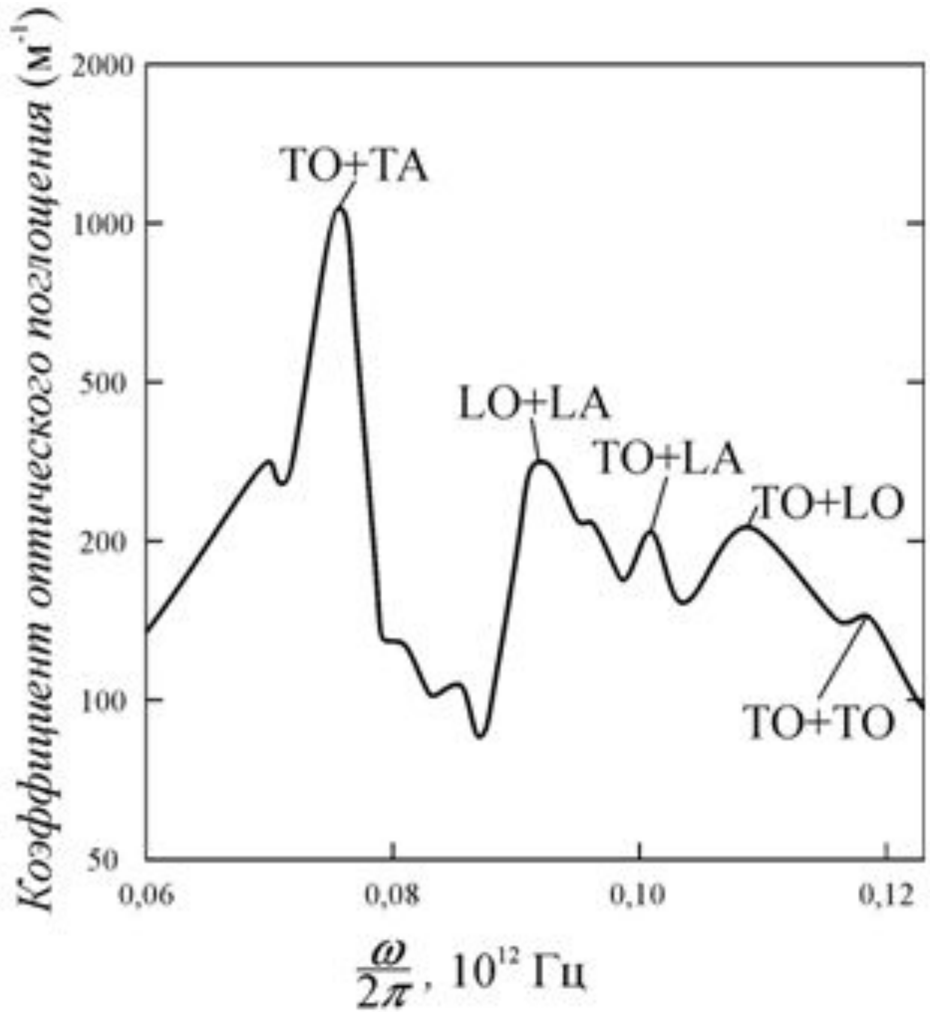
$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} - \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}'}{\hbar}\right) \text{ — испускание фонона.}$$

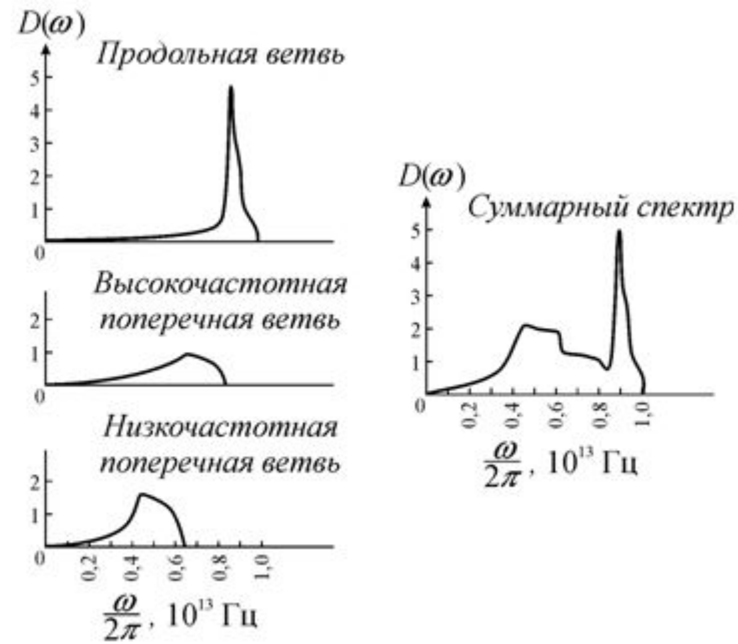
В общем случае единственное уравнение, связывающее три компоненты вектора $\mathbf{p}'$, будет (если оно имеет решение) определять некоторую поверхность (или поверхности) в трехмерном $\mathbf{p}'$-пространстве. Если мы изучаем только нейтроны, вылетающие из кристалла в определенном направлении, то направление вектора $\mathbf{p}'$ является заданным, поэтому можно рассчитывать найти решение лишь в одной точке на этой поверхности (или в конечном числе точек на ней) [1]).

Если выбрано произвольное направление, то мы будем видеть рассеянные в однофононных процессах нейтроны лишь при нескольких дискретных значениях импульса p' и соответственно лишь с несколькими дискретными энергиями $E' = p'^2/2M_n$. Зная энергию и направление, в котором вылетает рассеянный нейтрон, можно найти разности $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ и $E' - E$ и, таким образом, сделать вывод, что кристалл содержит нормальную моду, частота которой равна $(E' - E)/\hbar$, а волновой вектор есть $\pm(\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$.



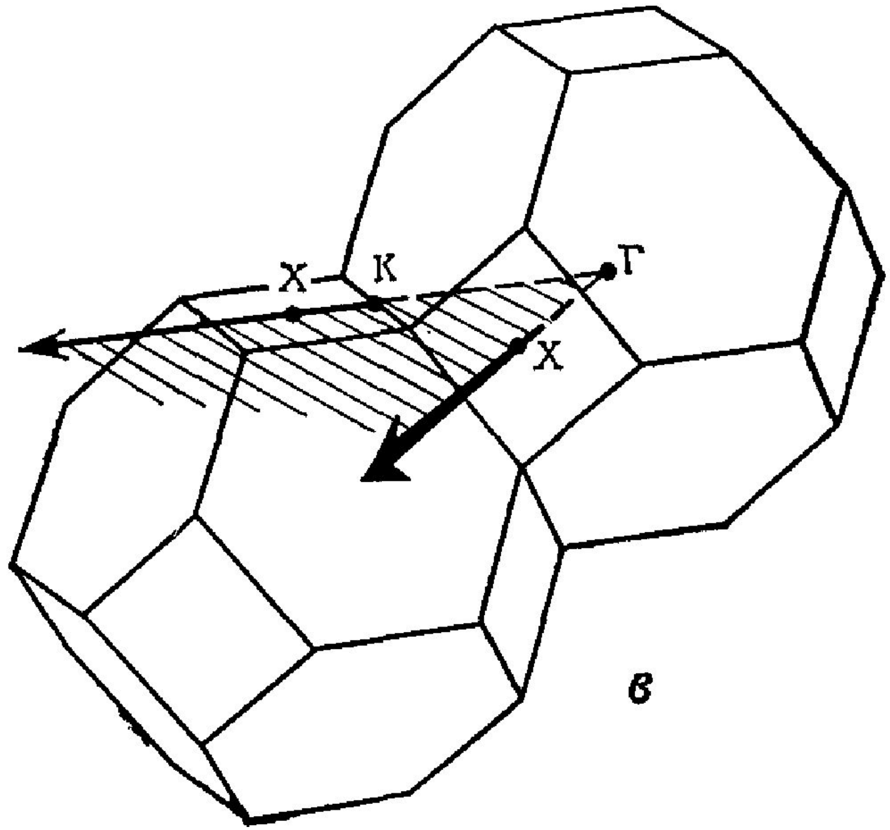
Алюминий при 300 К
Направление [100]
Алюминий при 300 К
Направление [110]
ω, 10^3 рад/с
ω, 10^{13} рад/с
L
T
T_2
T_1
Граница зоны
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
Γ
X
K
1
2
3
4
5
6
7
а
б





Вид фононного спектра в кристалле кремния (Si)

Знание фононных спектров необходимо для анализа и расчета многих физических свойств твердых тел – оптических, тепловых, электрических и т. д. В экспериментах определяют дисперсионные кривые продольных и поперечных волн в направлениях высокой симметрии. Затем эта информация используется для численного расчета плотности состояний . При интерпретации спектров колебаний очень важным этапом является анализ критических точек.



Фиг. 24.2. Определенный по рассеянию нейтронов фононный спектр алюминия вдоль линий ГX и ГKX в *k*-пространстве. (По работе [1].)

Ошибка по частоте составляет 1—2%. Каждая точка представляет наблюдаемую группу нейтронов. Обратите внимание, что две поперечные ветви вырождены вдоль направления ГX (ось 4-го порядка), но не вдоль ГK (ось 2-го порядка). См. гл. 22.

$$d\mathbf{k} = k^2\, dk\, d\Omega, \qquad \beta\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})\, k = x$$

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int\limits_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}$$

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s^3(\hat{\mathbf{k}})}$$

$1/c^3$ — обратная третья степень длинноволновой фазовой скорости, усредненной по телесному углу и трем акустическим

при очень низких температурах

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-nx}\,dx = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{10 (\hbar c)^3} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3$$

$$\underline{C_v \approx f(T^3)}$$